

基团转移嵌段共聚研究

戴李宗* 邹友思 姚青青 潘容华

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 本文采用双官能团引发剂和负离子型催化剂进行了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 C_{7-9} 酯的基团转移嵌段共聚. 讨论了温度、单体投料方式、引发剂-催化剂浓度比及单体浓度对聚合反应的影响, 认为当两段反应温度分别为 85 和 25 时, 引发剂浓度 $[I] = 1.35 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 催化剂引发剂浓度比 $[Cat]/[I] = 0.126$, 以活性较低的 $C_{7-9}MA$ 为第一嵌段单体, 有利于 $C_{7-9}MA$ 和 MMA 的嵌段共聚. 测定了嵌段共聚物的热形变温度; 用 GPC 对嵌段共聚物的相对分子质量及分布进行了表征, 结合 IR、 1H NMR 和热形变温度分析, 证明所得到的为 PMMA-PC $_{7-9}$ MA-PMMA 均相三嵌段共聚物.

关键词 基团转移聚合, 嵌段共聚物, 甲基丙烯酸酯

嵌段共聚合技术能够对高分子链长、结构序列等进行有效的控制, 达到高分子设计的目的, 已成为功能高分子合成的一个重要手段. 用基团转移聚合方法^[1]和顺序加入单体技术, 进行甲基丙烯酸酯类单体的活性嵌段聚合, 弥补了阴离子聚合法难以实现极性酯类单体嵌段共聚的不足, 可得到具有预定链长、多分散指数小的甲基丙烯酸酯嵌段共聚物. 双官能团基团转移聚合引发剂可减少单体的加入次数, 避免杂质的引入, 只需加两次单体就可得到三嵌段共聚物, 文献[2]对 C_4 以下的(甲基)丙烯酸酯进行了嵌段共聚研究; 本文采用双官能团引发剂对具有更大酯基侧链的甲基丙烯酸 C_{7-9} 酯($C_{7-9}MA$)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的基团转移嵌段共聚进行了研究, 得到了均相三嵌段共聚物, 可通过改变单体的组成比, 实现材料热形变温度的可控制性.

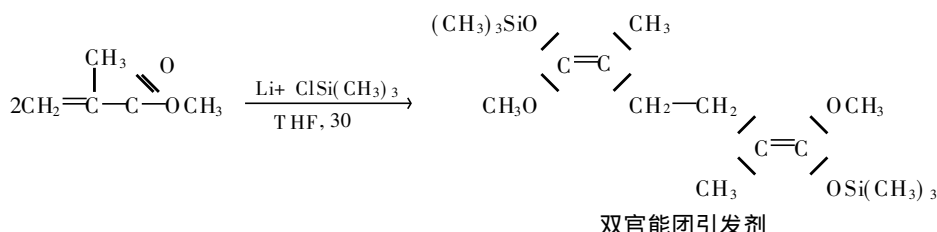
1 实验部分

1.1 溶剂和单体的精制

四氢呋喃(THF)加金属钠回流 4 h 后蒸出, 再用 CaH_2 干燥, 回流 1 h 后, 加少量二苯甲酮和金属钾检验, 待形成蓝色络合物后蒸出; 甲苯用金属钠回流 4 h 后蒸出; MMA、 $C_{7-9}MA$ 均经 CaH_2 干燥、回流后减压蒸出.

1.2 引发剂和催化剂的制备

反应及产物结构式如下:



双官能团引发剂结构表征如下: IR 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), ^1H NMR δ : 1.45(s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 3.61(2s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 0.24(s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $\rho=1.105\text{ g/cm}^3$, 按文献[2]的方法合成, 做部分修改。

催化剂 $\text{Bu}_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ (TBABB)的制备按文献[3]法进行。

1.3 聚合反应

聚合所用三角烧瓶预先经 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 通 N_2 气下冷却至室温, 用注射器依次注入溶剂、单体。搅拌下, 升温至设定值。加入引发剂和催化剂, 伴随着急剧升温的聚合反应立即开始。10 min 后, 取样测转化率。将温度降至 25 $^{\circ}\text{C}$, 加第二单体, 温度再次升高。30 min 后, 用甲醇终止聚合反应。纯化, 真空烘干, 计算产率。

1.4 热形变温度、相对分子质量测定及结构表征

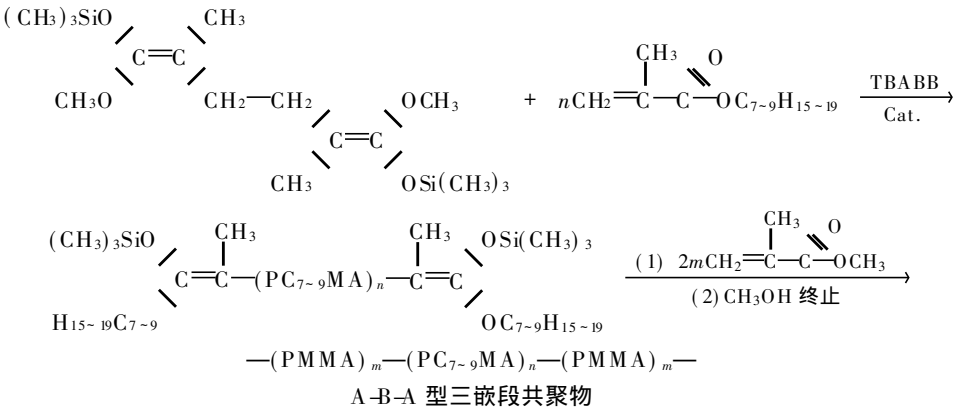
嵌段共聚物的热形变温度由全自动温度形变仪(SW-1 型数字微位移测量仪, 中山大学高分子研究所)测定, 升温速度为 5 $^{\circ}\text{C/min}$ 。

Waters-208 GPC 仪测定产物的 M_n , M_w 和多分散指数 D , PSt 做标样, THF 为淋洗液, 流速为 1.2 mL/min, 测定温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 用 5DX-FT-IR(NIC), KBr 压片。 ^1H NMR 用 Varian Unity plus-500, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。

2 结果与讨论

2.1 MMA 与 $\text{C}_7\sim_9\text{MA}$ 嵌段共聚物的设计

在双官能团基团转移聚合引发剂的作用下, 可望通过单体投料顺序的改变(两次投料)而获得三嵌段的聚合物。即由中间软链段($\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}$), 两端硬链段(PMMA)组成的硬-软-硬结构和由中间硬链段(PMMA), 两端软链段($\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}$)组成的软-硬-软结构的高分子材料。以前者为例聚合反应式如下:



2.2 单体加料顺序对嵌段共聚合反应的影响

表 1 为两种单体不同加料顺序进行嵌段共聚时反应的转化率和体系温度变化。当第一单体为位阻较大的 $\text{C}_{7\sim 9}\text{MA}$, 第二单体为活性较高的 MMA 时(No. 1, 2), 聚合能快速进行, 二次升温明显, 转化率较高, 即能合成出具有硬-软-硬结构的 A-B-A 型嵌段共聚物; 若改变单体投料顺序(No. 3, 4), 二次升温幅度较小, 转化率也较低。表明单体加料顺序应为活性由小到大进行, 反之则不利于聚合反应, 该结果与单官能团基团转移聚合引发剂所引发甲基丙烯酸酯类单体嵌段共聚合的投料顺序结论是一致的。

序号	单体投料顺序	升温幅度 1/	转化率 1/ %	升温幅度 2/	转化率 2/ %
1	(1) C ₇₋₉ MA (2.5 mL), (2) MMA (1.0 mL)	20	81	22	100
2	(1) C ₇₋₉ MA (3.0 mL), (2) MMA (1.0 mL)	21	82	21	100
3	(1) MMA (2.0 mL), (2) C ₇₋₉ MA (2.0 mL)	23	100	5	28
4	(1) MMA (1.5 mL), (2) C ₇₋₉ MA (2.0 mL)	22	100	4	23

非活性链(—Si—化合物)

表 3 不同催化剂-引发剂配比条件下的基团转移嵌段共聚结果

[Cat]/[I]	0. 063	0. 126	0. 253	0. 283	0. 313
C ₇₋₉ MA 转化率/ %	80. 3	90. 0	78. 3	70. 0	53. 0
$\overline{M}_{n1}/10^4$	3. 87	4. 12	2. 78	3. 62	2. 81
D_1	1. 10	1. 12	1. 23	1. 15	1. 17
MMA 转化率/ %	100	100	96. 4	84. 0	55. 0
$\overline{M}_{n2}/10^4$	4. 48	4. 87	4. 16	4. 27	4. 15
D_2	1. 17	1. 09	1. 17	1. 21	1. 19

[I] = 1. 35 × 10⁻² mol/L, [C₇₋₉MA] = 1. 32 mol/L, [MMA] = 1. 83 mol/L, 其它反应条件同表 1.

2. 5 单体浓度对聚合反应的影响

由表 4 结果可知, 第一嵌段单体 C₇₋₉MA 的转化率随其浓度的增加而增加, 所得双活性中心聚合物的相对分子质量及其分布分别呈增加和减少的趋势, 并且当 \overline{M}_{n1} 处于 (2. 01 ~ 4. 63) × 10⁴ 范围时, 活性链端对 MMA 具有很好的引发活性, 转化率均可达 100%; [C₇₋₉MA] 的变化对 A-B-A 型三嵌段共聚物的相对分子质量分布影响不大, 但由于 [C₇₋₉MA] < 1. 2 mol/L 时, 转化率不理想, 因此认为聚合体系以 [C₇₋₉MA] 1. 2 mol/L 为宜(见表 4).

表 4 不同第一单体浓度下的基团转移嵌段共聚结果

[C ₇₋₉ MA]/mol · L ⁻¹	0. 611	0. 858	1. 07	1. 27
C ₇₋₉ MA 转化率/ %	36. 1	68. 9	72. 4	83. 5
$\overline{M}_{n1}/10^4$	2. 01	2. 83	3. 61	4. 03
D_1	1. 32	1. 33	1. 19	1. 19
MMA 转化率/ %	100	100	100	100
$\overline{M}_{n2}/10^4$	3. 15	4. 04	4. 34	4. 83
D_2	1. 19	1. 29	1. 20	1. 17

[I] = 1. 35 × 10⁻² mol/L, [Cat] = 1. 70 × 10⁻³ mol/L, [MMA] = 1. 83 mol/L, 反应温度同表 1.

第二嵌段单体浓度 [MMA] 在 1. 01 ~ 3. 53 mol/L 范围内变化时, MMA 的嵌段共聚转化率均可达 100% (表 5), 当 [MMA] = 1. 83 ~ 2. 50 mol/L 时, 所得 A-B-A 型三嵌段共聚物有较好的相对分子质量及分布结果.

表 5 不同第二单体浓度下的基团转移嵌段共聚结果

[MMA]/mol · L ⁻¹	1. 01	1. 83	2. 50	3. 06	3. 53
MMA 转化率/ %	100	100	100	100	100
$\overline{M}_{n2}/10^4$	3. 34	4. 50	4. 32	3. 57	3. 46
D_2	1. 20	1. 13	1. 16	1. 16	1. 19

[C₇₋₉MA] = 1. 22 mol/L, 其余反应条件同表 4.

2. 6 嵌段共聚物的热形变温度

设计不同的 C₇₋₉MA 和 MMA 用量, 以表 1 中 No. 1, 2 的投料方式进行基团转移嵌段共聚, 对所得 PMMA-PC₇₋₉MA-PMMA 嵌段共聚物进行热形变温度测定. PC₇₋₉MA T_g = - 20 , 室温处于粘流态, PMMA T_g = 105 , 室温则处于玻璃态, 随着嵌段共聚物中 PC₇₋₉MA 摩尔分数的减少, 材料的热形变温度逐渐升高(图 1), 呈现连续的变化规律, 显示了典型的均相多组分聚合物体系行为^[7, 8]. 这对于 PMMA 和 PC₇₋₉MA 的嵌段共聚改性, 通过分子设计合成出具有特定热形变温度的嵌段共聚物材料具有一定的参考价值.

2. 7 嵌段共聚物的表征

嵌段共聚物的 GPC 分析过程中, 只出现单峰; 由于采用的是两段反应温度下顺序加料的基团转移聚合, 分段升温现象明显(表 1) 且加入第二单体后, 聚合物相对分子质量显著增加,

但多分散指数(D)无明显变化(表 3, 4).

测定嵌段共聚物的 ^1H NMR, 从谱图上测得位于 3.59 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$) 和 3.95 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 处分别出现清晰的单峰, 并且由积分高度比, 可算出嵌段共聚物中 C_{7-9}MA 和 MMA 的组成比, 结果和投料比及总转化率相一致.

纯化后的嵌段共聚物经 IR 表征, $3000 \sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 出现强度不同的饱和 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰, 表明存在 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$; 1730 cm^{-1} 为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰; 1250 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰.

以上分析结果及嵌段共聚物组成和热形变温度的变化关系表明, 得到的为 $\text{PMMA}-\text{PC}_{7-9}\text{MA}-\text{PMMA}$ A-B-A 型(硬-软-硬)均相三嵌段共聚物.

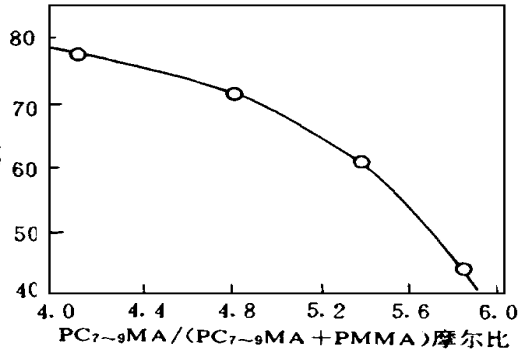


图 1 嵌段共聚物的热形变温度与 PC_{7-9}MA 摩尔分数之间的关系

参 考 文 献

1 Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y *et al.* *J Am Chem Soc*, 1983; **105**: 5706
2 邹友思, 林建军, 潘容华. 高分子学报, 1993; (5): 528
3 邹友思, 李毅灿, 胡昊等. 高分子学报, 1992; (2): 251
4 戴李宗, 邹友思, 刘秀彩等. 厦门大学学报(自然科学版), 1996; **35**: 300
5 邹友思, 潘容华. 高分子学报, 1988; (4): 301
6 Sogah D Y, Hertler W R, Webster O W *et al.* *Macromolecules*, 1987; **20**: 1473
7 Ziska J, Barlow J, Paul D. *Polymer*, 1981; **22**: 918
8 江明. 高分子合金的物理化学. 成都: 四川教育出版社, 1988: 7, 252

Study on Group Transfer Block Copolymerization

Dai Lizong^{*}, Zou Yousi, Yao Qingqing, Pan Ronghua
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The group transfer block copolymerization of methyl-methacrylate(MMA) and C_{7-9} methacrylate(C_{7-9}MA) has been studied by using a bifunctional initiator and an anionic catalyst. The influences of temperature, monomer sequence, concentration ratio of initiator to catalyst and concentration of monomers have been investigated. When $T_1=85^\circ\text{C}$, $T_2=25^\circ\text{C}$, $[\text{I}]=1.35\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $[\text{Cat}]/[\text{I}]=0.126$, C_{7-9}MA as first monomer, the block copolymerization of C_{7-9}MA and MMA appeared to be predominate. The thermal deformation temperatures of the copolymers obtained are reported. The triblock copolymer ($\text{PMMA}-\text{PC}_{7-9}\text{MA}-\text{PMMA}$) has been characterized by FT-IR, ^1H NMR, and GPC as a homogeneous phase system.

Keywords group transfer polymerization, block copolymerization, methacrylate